

腐蚀与防护

液压阻尼器活塞杆激光熔覆 WC/Co06 涂层 耐磨耐腐蚀性能

肖居鹏, 杨学锋, 李万洋, 侯启敏

(济南大学 机械工程学院, 济南 250022)

摘要: 目的 研究 WC 添加量对 WC/Co06 复合涂层耐磨耐腐蚀性能影响, 以期应用到液压阻尼器活塞杆表面, 增强活塞杆耐磨耐腐蚀性能。方法 采用同轴送粉式激光熔覆设备在液压阻尼器活塞杆用 42CrMo 钢表面制备不同 WC 含量 (质量分数为 5%、10%、15%、20%) 的 WC/Co06 涂层, 用金相显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪及维氏硬度计, 对 4 组不同 WC 含量的涂层进行质量检测。用滑动摩擦磨损试验机对涂层进行磨损性能测试。用盐雾腐蚀试验箱对涂层进行耐腐蚀测试。结果 熔覆层表面质量良好, 稀释率为 5% 左右。熔覆层显微组织随 WC 含量的升高越来越致密, WC/Co06 涂层生成多种硬质相, 如 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、WC 及 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 等分布在 γ -Co 固溶体周围增强其硬度以及耐磨耐腐蚀能力。4 组熔覆层中, 20%WC 含量的熔覆层硬度最高 (810HV), 是基体的 (275HV) 2.95 倍。摩擦磨损及盐雾腐蚀试验后, 熔覆涂层磨损量及腐蚀失重均明显降低, 其中 20%WC 熔覆层的磨损量及腐蚀失重最低, 分别为基体的 54.7% 和 21%。结论 WC 可提高熔覆层硬度, 改善熔覆层的耐磨耐腐蚀性能, 且 WC 含量越高, 强化效果越明显。通过试验可得 20%WC 含量的 WC/Co06 涂层具有更优良的耐磨耐腐蚀性能。

关键词: 液压阻尼器活塞杆; 激光熔覆; WC/Co06 涂层; 摩擦磨损; 盐雾腐蚀

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)03-0217-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.019

Wear Resistance and Corrosion Resistance of Laser Cladding WC/Co06 Coating on the Piston Rod of Hydraulic Damper

XIAO Ju-peng, YANG Xue-feng, LI Wan-yang, HOU Qi-min

(School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

ABSTRACT: The wear and corrosion resistance of the piston rod surface of the hydraulic damper can be improved by laser

收稿日期: 2022-01-17; 修订日期: 2022-05-31

Received: 2022-01-17; Revised: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51872122); 中国博士后科学基金 (2017M620286); 山东省重点研发计划 (2018CXGC0809); 山东省农机装备研发创新计划 (2018YF012)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51872122); the Postdoctoral Science Foundation of China (2017M620286); the Key Research and Development Program of Shandong Province, China (2018CXGC0809); Agricultural Machinery Equipment Research and Development Innovation Plan of Shandong Province (2018YF012)

作者简介: 肖居鹏 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为摩擦润滑理论及工程应用。

Biography: XIAO Ju-peng (1993-), Male, Postgraduate, Research focus: covers friction and lubrication theory and engineering applications.

通讯作者: 杨学锋 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦润滑理论及工程应用。

Corresponding author: YANG Xue-feng (1977-), Male, Ph. D., Professor, Research focus: covers friction and lubrication theory and engineering applications.

引文格式: 肖居鹏, 杨学锋, 李万洋, 等. 液压阻尼器活塞杆激光熔覆 WC/Co06 涂层耐磨耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 217-227. XIAO Ju-peng, YANG Xue-feng, LI Wan-yang, et al. Wear Resistance and Corrosion Resistance of Laser Cladding WC/Co06 Coating on the Piston Rod of Hydraulic Damper[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 217-227.

cladding technology. In this paper, WC/Co06 coating was prepared on the surface of 42CrMo steel for hydraulic damper piston rod by coaxial powder feeding laser cladding equipment. The effects of WC content on the wear and corrosion resistance of WC/Co06 coating were researched. Before the experiment, the base material was cut to 50 mm×50 mm×10 mm block by WEDM and polished off the surface pollutants with sandpaper. The two selected powders are spherical powders, and the diameter of Co06 powder is 100-150 μm . WC diameter 10-15 μm . Add 5wt.%WC, 10wt.%WC, 15wt.%WC and 20wt.%WC powder to Co06 powder respectively. The laser cladding experiment adopts LATEC-LAM-400s coaxial powder feeding laser cladding equipment. In the process of laser cladding, the laser power 1 200 W, cladding speed 400 mm/min, powder feeding amount 8 L/min and spot diameter 1mm are selected. After the cladding experiment, the sample is cut with a wire cutting machine, and its surface and section are polished. A scanning electron microscope (EDS-2500) was used to observe the surface morphology of the cladding layer. The cross-section of the cladding layer was corroded with aqua regia corrosion solution. The microstructure of each part of the cladding layer was observed by metallographic microscope, detection of phase composition of the cladding layer by X-ray diffractometer, and the microhardness change of the cladding cross-section was analyzed by a digital display hardness instrument (402MVD). The sliding friction and wear test of the samples was carried out by sliding friction and wear tester (RTECMFT-3000). The wear volume was measured by white light interferometer and the wear morphology was observed. YWX/Q-150 salt spray corrosion test chamber was used to carry out the salt spray test, and the corrosion morphology and products of the samples were compared and analyzed. The results show that the surface quality of the cladding layer is good, and the dilution rate is about 5%. A large number of dense equiaxed crystals are formed at the top of the cross-section of the cladding layer. With the increase of WC content, the white network eutectic structure composed of C, Cr and W in the coating increases significantly, and the grey elliptical dendrite structure becomes finer and finer. WC/Co06 coating generates a variety of hard phases such as Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , WC and $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, which are distributed around the γ -Co solid solution to enhance its hardness, wear resistance and corrosion resistance. Among the four groups of cladding layers, the hardness of the cladding layer with 20wt.% WC content (810HV) is the highest, which is 2.95 times that of the substrate (275HV). After the friction wear and salt spray corrosion tests, the wear amount and corrosion weight loss of the cladding coating decreased significantly, and the wear amount and corrosion weight loss of 20wt.% WC cladding coating were the lowest, 54.7% and 21% of the substrate, respectively. WC can improve the hardness, wear, and corrosion resistance of the cladding layer, and the higher the WC content, the more obvious the strengthening effect. The WC/Co06 coating with 20wt.% WC content has better wear and corrosion resistance.

KEY WORDS: hydraulic damper piston rod; laser cladding; WC/Co06 coating; friction and wear; salt spray corrosion

大型液压阻尼器是核电站系统中常见的支撑部件,主要安装在核电主设备及介质传递管道中,有着提供运动阻力耗散振动能量的作用。在液压阻尼器长期工作中,活塞杆的往复运动会造成活塞杆磨损,引起液压油泄漏,从而造成液压阻尼器失效,如图 1 所示^[1-3]。另外,我国核电厂多数建在沿海地区,核电站内部设备易受海洋环境的影响,液压阻尼器在正常运行期间不可避免地受到环境腐蚀^[4-6],在腐蚀环境中会加速活塞杆的磨损。这就要求液压阻尼器活塞具有良好的耐磨、耐腐蚀性能。

对于提高活塞杆的耐磨耐腐蚀性能国内外早有研究,最初通过电镀铬、化学镀的方式进行防护,但是这些防护层的性能较差。由于陶瓷涂层优异的耐磨耐腐蚀性能,被广泛应用在活塞杆上,目前制备陶瓷活塞杆的方法有多种,有学者用喷涂技术将陶瓷粉喷涂在活塞杆上,也有学者利用电沉积法在活塞杆上制备 WC-12Co 陶瓷涂层。这些方法制备的陶瓷涂层有一定的耐磨耐蚀性能,但也存在孔隙率高、结合强度

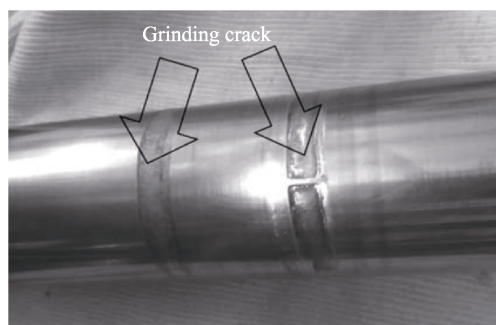


图 1 液压阻尼器活塞杆磨损
Fig.1 Wear diagram of piston rod of hydraulic damper

低等问题^[7-9]。近些年随着大功率激光器的兴起,应用激光熔覆技术在金属材料表面熔覆不同性能合金涂层进行材料表面改性成为研究热点^[10-12]。大量学者应用激光熔覆技术制备含 WC 的陶瓷涂层, Fan 等^[13]利用激光熔覆技术制备了 WC-Co50 金属陶瓷涂层,通过大量试验,确立了涂层尺寸变化规律与熔覆参数

间的关系。为研究激光熔覆 WC-Co 陶瓷涂层参数选择提供了参考。Dariusz 等^[14]选用 50~60 μm 的块状 WC 粉末制备了 30%WC-stellit-6、60%WC-stellit-6 复合涂层。研究发现, 2 种陶瓷涂层的硬度较 stellit-6 涂层有较大的提高, 但 60%WC 涂层的结合力及电化学腐蚀性能较差。Wang 等^[15]向 stellit-6 合金涂层中添加了 10%~30%的块状 WC 颗粒, WC 颗粒尺寸在 100 μm 左右。结果发现, WC 含量超过 10%时, 涂层开始出现裂纹。何波等^[16]在 45 钢表面制备了含 10%WC 的 Co 基涂层, 并与未添加 WC 的 Co 基涂层在微观组织和耐磨性上进行了对比, 结果表明: 10%WC-Co 涂层共晶组织中碳化物的含量比 Co 基涂层中的高, 含 WC 的 Co 基涂层磨损量下降了 48%。通过以上研究发现, 利用 WC 对 Co 基合金涂层进行改性已有较多研究, 但是存在一些问题, 一是集中在工艺参数对熔覆涂层组织及性能的影响; 二是所选用的 WC 粉末尺寸较大且形状不规则, 造成在激光熔覆过程中由于应力集中产生裂纹, 进而影响涂层的整体性能; 三是 WC 粉末含量选择单一, 不足以说明 WC 含量变化对 Co 基涂层耐磨耐腐蚀性能的影响。

因此, 本文以直径较小的球形 WC 粉末含量作为参数, 在液压阻尼器活塞杆用 42CrMo 钢上制备 4 种不同 WC 含量的 WC/Co06 金属陶瓷涂层, 探究 WC 添加量对 Co06 涂层耐磨抗蚀性能的影响, 找到最佳 WC 配比, 以期应用到液压阻尼器活塞杆表面来提高活塞杆耐磨抗蚀性能。

1 试验

1.1 材料

所用材料为大型液压阻尼器活塞杆用 42CrMo 钢, 其化学成分如表 1 所示。试验前, 用电火花线切割机将基体材料切至 50 mm×50 mm×10 mm 块状, 并用砂纸打磨掉表面污染物。熔覆粉末为 WC/Co06 复合粉末, 其中 Co06 粉末成分如表 2 所示, 用电子天平分别配制 4 组不同质量百分比的 WC/Co06 粉末, 分别为 5%WC+95%Co06、10%WC+90%Co06、15%WC+85%Co06、20% WC+80%Co06。试验中以 5%WC、10%WC、15%WC、20%WC 来表示 4 组不同质量分数的 WC/Co06 涂层。所用熔覆设备对粉末的形状及大小有严格控制, 所以 2 种熔覆材料均为流动性良好的球形粉末, 其中 Co06 粉末的直径为 100~150 μm, WC 的直径为 10~15 μm, 粉末形貌如图 2 所示。将各组分的复合粉末在球磨机中球磨 8 h, 球料比为 3 : 1, 使粉末充分混合, 之后在干燥箱中使粉末充分干燥, 避免激光熔覆过程中由于水分而产生气孔。

1.2 熔覆涂层制备与性能测试

激光熔覆试验采用 LATEC-LAM-400S 同轴送粉式激光熔覆设备, 试验参数如表 3 所示。

将熔覆完的 4 组试样沿其截面切开, 分别打磨、抛光至镜面。采用金相显微镜 (OM) 对熔覆层截面

表 1 42CrMo 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 42CrMo steel

							wt. %
C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Fe
0.38-0.45	0.17-0.37	0.5-0.8	0.9-1.3	≤0.025	≤0.025	0.15-0.3	Bal.

表 2 Co06 合金粉末的化学成分
Tab.2 Chemical composition of Co06 alloy powder

										wt. %
Ni	Cr	Fe	B	Mn	Mo	W	Si	C	Co	
2.30	26.7	2.10	0.43	0.12	0.22	0.38	0.83	0.12	Bal.	

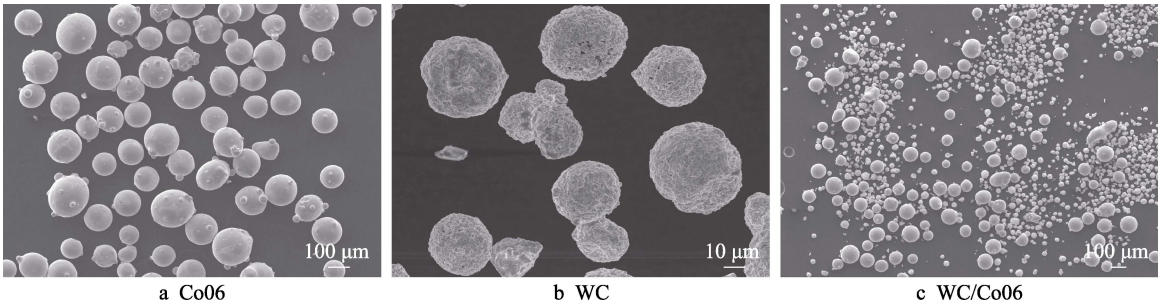


图 2 粉末 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphology of powder

表3 激光熔覆试验参数
Tab.3 Laser cladding test parameters

Laser power/W	Laser scanning speed/(mm·min ⁻¹)	Powder feed rate/(L·min ⁻¹)	Spot diameter/mm	Shielding gas flow/(L·min ⁻¹)
1 200	400	8	1	10

各部分进行组织结构分析,观察前,配比王水腐蚀液对待测面进行腐蚀。采用 S-2500 扫描电子显微镜 (SEM) 及其能谱仪 (EDS) 扫描熔覆层截面,观察其形貌及各部分元素组成,熔覆层相组成用 XRD 来检测。

熔覆层硬度用维氏硬度表示,用数显硬度仪 (402MVD 型) 测量,其中机器输入载荷设置为 100 g,探针停留时间 15 s,其截面硬度沿熔覆层深度方向每间隔 100 μm 测量 1 个点直至测量到基体部分,并且每个点横向测量多次计算平均值。

采用滑动摩擦磨损试验机 (RTECMFT-3000) 对基体及熔覆层进行滑动摩擦磨损试验来模拟液压阻尼器活塞杆摩擦磨损。试验参数设置:法向载荷 50 N,位移幅值 4.5 mm,磨损时间 1 800 s,温度室温。对磨件为 GCr15 钢球,硬度为 700HV。试验完成后,用 SEM 观察磨痕形貌并对磨痕进行 EDS 能谱分析,用白光干涉仪 (Usp-Sigma) 测量磨损体积。

采用 YWX/Q-150 型盐雾腐蚀试验箱开展盐雾试验。腐蚀环境为模拟液压阻尼器工作的极限条件,采用 5%NaCl 溶液,连续喷雾 72 h。试验前后对试样质量分别用电子天平称量,精确度为 0.1 mg。试验完成后,对比分析试样腐蚀形貌及产物。

2 结果与讨论

2.1 熔覆层质量分析

2.1.1 熔覆层宏观形貌分析

图 3 为熔覆涂层宏观形貌,涂层呈现金属光泽,表面平整,熔覆纹理清晰,未见明显裂纹缺陷等。

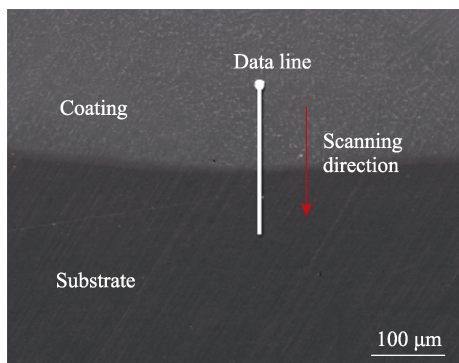


图4 熔覆层截面线扫描 EDS 能谱
Fig.4 EDS spectrum of cross section of cladding layer

图 4 为熔覆层截面 EDS 线扫描图,可以看出,熔覆层截面颜色变化明显,浅灰色区为涂层区,深灰色区为基体区,且两者之间存在平直的结合线。从元素分布来看,熔覆层元素分布均匀,在热影响区内 Fe 元素呈升高趋势,Co、W、Cr 等元素呈下降趋势,这是因为激光熔覆时高能量激光使部分基体熔化,熔融态粉末与熔化的基体材料相互渗透,在热影响区涂层元素被基体元素稀释所致。有研究表明,激光熔覆涂层最佳稀释率在 3%~8%之间^[17-19],稀释率计算公式为:

$$\lambda = h / (H + h) \times 100\% \quad (1)$$

式中: H 为熔覆层高度, μm ; h 为结合区深度, μm 。

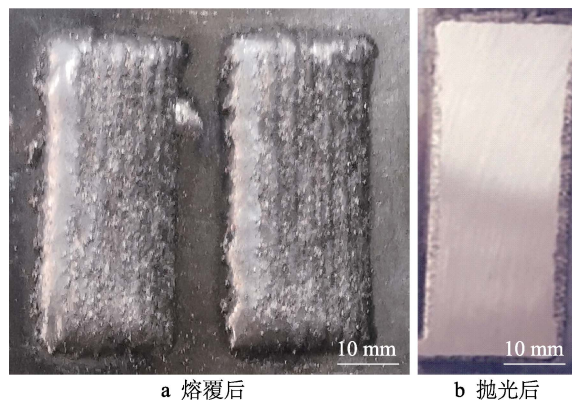
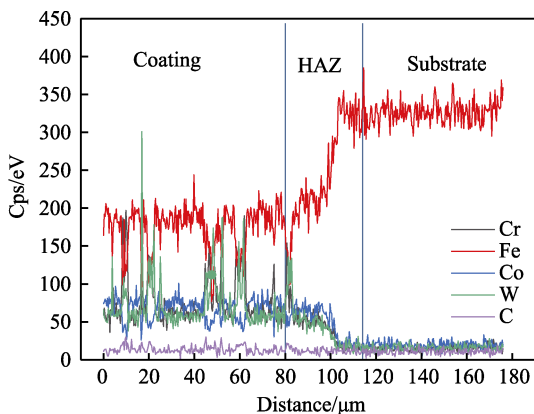


图3 熔覆层宏观形貌
Fig.3 Macro morphology of cladding layer:
a) after cladding; b) after polishing

由图 5 熔覆层截面全貌,测得熔覆层厚度为 600~800 μm。从熔覆层截面 EDS 线扫描图可知,结合区高度约为 30 μm。根据公式 (1) 计算出激光熔覆层的稀释率约为 5%。



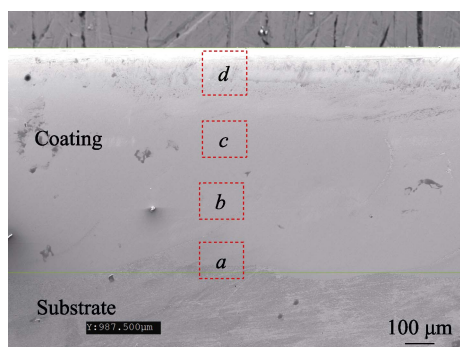


图 5 熔覆层截面全貌
Fig.5 Cross section of cladding layer

2.1.2 熔覆层显微组织结构分析

对图 5 中 4 个区域的显微组织结构进行分析, 结果如图 6 所示。由图 6a 观察到, 熔覆层与基体结合部分出现一条呈长条状的晶粒带平铺在熔覆层与基体之间, 为平面晶。这是熔覆层与基体相互渗透融合的结果, 是典型的冶金结合特点^[16,20]。从图 6b—d 可以看出, 熔覆层中多种组织结构并存, 在底部多是粗大柱状晶, 在中间部分以胞状晶较多并夹杂等轴晶, 最上层出现大量等轴晶。根据金属结晶理论可知, 温度梯度 (G) 和凝固速度 (R) 的比值影响晶粒的成形状态, 在热影响区内, G/R 的值最大, 结晶体首先沿基体表面生长出平面晶。随着熔池凝固, G/R 逐渐

减小, 垂直平面晶方向的热量流失快, 沿此方向生成柱状晶。随着熔覆层凝固完成, 熔覆层最上层过冷度最大, 晶核长大速度最快, 再加上一些非自发形核的因素 (如杂质等) 作用, 导致形核率增加, 晶体向各个方向生长, 从而获得更加细小的等轴晶^[15,21]。

从不同 WC 含量的 Co06 熔覆层显微组织 (图 7) 可以看出, 不同 WC 含量涂层中白色网络状组织分布密集度不同, 随着 WC 含量的增加, 涂层中白色网络状组织增加明显, 同时灰色椭圆状组织越来越细小。结合表 4 可知, 不同 WC 含量的 Co06 熔覆层中元素变化均匀, 未出现元素含量突变的情况, 其中 W 和 C 的变化量较大, 且在白色网状组织中的增幅较大, 在灰色椭圆状组织中的含量增加缓慢。在椭圆状结构中含有较多的 Co、Cr、Ni, 由熔覆层 XRD 推断为富含 Cr、Ni 的 γ -Co 固溶体所组成的枝晶组织, 在白色网状结构内含有较多的 Co、W、Cr、C, 推断是由 γ -Co 固溶体与各种碳化物所组成的共晶组织。另外在金属结晶过程中, WC 促进形核率使晶核数量大大增加; 部分 WC 分解后在晶界处形成多种碳化物组成共晶组织, 这些碳化物抑制晶粒的生长, 促使晶粒结构越来越细小。

2.1.3 熔覆层物相组成

如图 8 所示, 熔覆层物相中含有 γ -Co、 CoC_x 、 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、WC 及 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 等物相, 其中 γ -Co 固

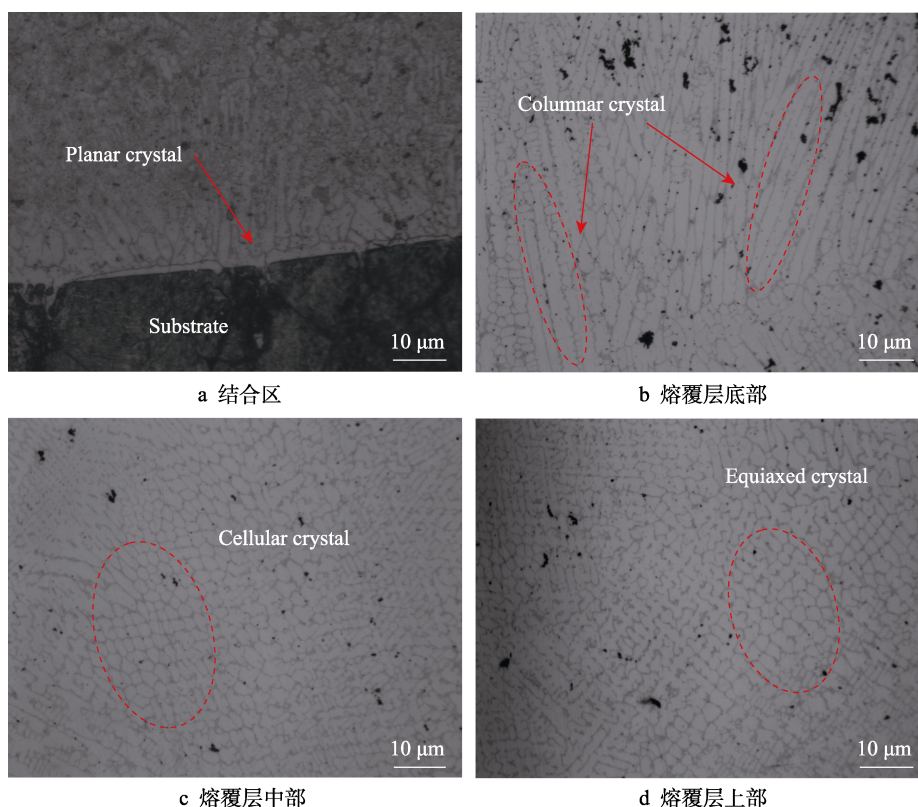


图 6 显微组织结构
Fig.6 Microstructure of cladding layer: a) bonding zone; b) bottom of cladding layer; c) middle of cladding layer; d) upper of cladding layer

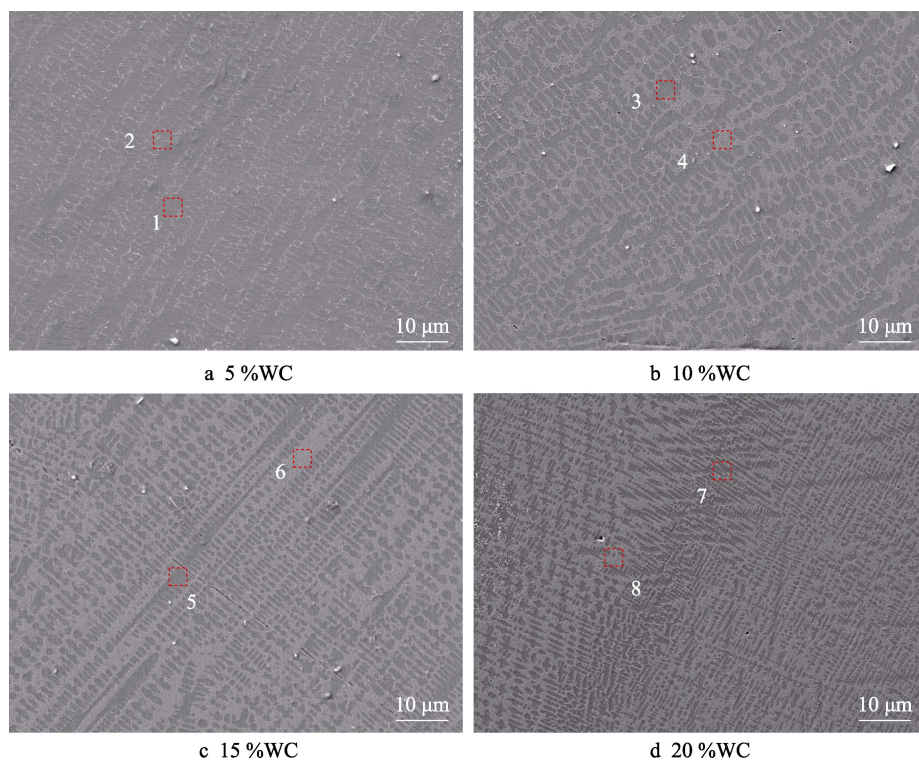


图 7 不同 WC 含量 Co06 涂层的显微组织 SEM 形貌

Fig.7 SEM diagram of microstructure of Co06 coating with different WC content

表 4 不同 WC 含量 Co06 熔覆层的 EDS 分析结果

Tab.4 EDS analysis results of co06 cladding layer with different WC content

Position	Co	W	Cr	C	Fe	Ni	Si
1	45.2	4.3	20.9	2.3	14.8	10.5	1.1
2	42.5	5.3	21.6	4.8	8.6	5.5	0.9
3	46.6	4.5	19.0	5.3	13.2	8.3	1.1
4	40	8.5	22.7	8.0	9.8	7.5	0.67
5	49.3	6.5	18.2	4.1	8.2	6.2	0.88
6	42.2	13.9	23.8	10.2	5.8	5.3	1.1
7	48.2	10.2	17.4	11	4.8	3.3	0.95
8	36.8	20.3	25	13	3.5	2.1	1.0

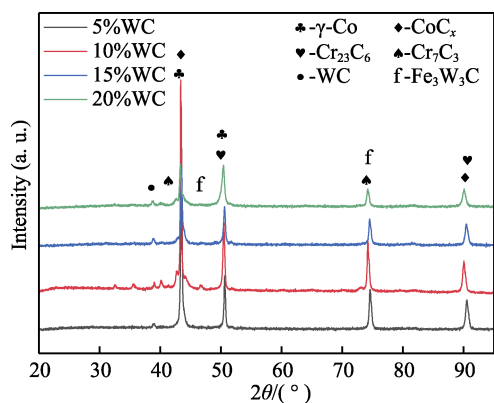


图 8 熔覆层物相组成

Fig.8 Phase composition of cladding layer

溶体是熔覆层存在最多的相。熔覆层从高温冷却时 γ -Co 会向 ϵ -Co 转变,但 Co06 粉末含有少量的 Fe、C、Ni 元素会抑制 γ -Co 向 ϵ -Co 转变^[22]。 Cr_{23}C_6 、WC、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 CoC_x 、 Cr_7C_3 等金属间化合物分布在枝晶处起到固溶强化的作用,同时,这些物相具有较高硬度,可改善涂层的耐磨抗蚀性能。 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 是部分 WC 颗粒在高温下的产物,熔覆层中 C 元素优先于 Cr 元素生成 Cr_{23}C_6 相,当 Cr_{23}C_6 饱和时,多余的 C 元素与 Cr 生成 Cr_7C_3 。有研究表明, Cr_7C_3 、WC 相能成为合金相的形核点,促进合金相的晶粒细化,可进一步提高熔覆层的硬度^[23-24]。

2.1.4 熔覆层硬度分析

从图 9 可知,基体的平均硬度为 275HV,加入

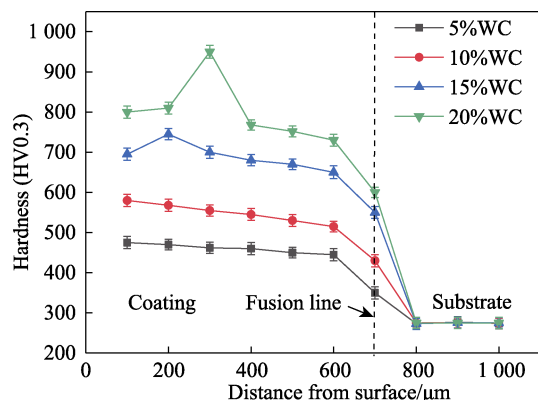


图 9 熔覆层显微硬度
Fig.9 Hardness of cladding layer

WC 后, 熔覆层硬度上升, 最高可达 810HV, 是基体的 2.95 倍。

综合上述熔覆涂层显微组织结构及物相分析可知, WC 的加入促进熔覆层中生成多种增强相, 这些增强相为熔覆层提供硬度支撑。另外, WC 溶解后大量的 W 元素与 C 元素溶入 γ -Co 固溶体中, 改变了 γ -Co 固溶体的晶格结构, 起到固溶强化的作用。熔覆层硬度沿熔覆层层深方向呈现缓慢下降的趋势。由图 6 熔覆显微组织可知, 熔覆层上层显微组织比下层的细小致密, 所以硬度呈下降趋势。在距离熔覆层表面 700 μm 左右的熔合区内, 熔覆层硬度明显下降, 结合图 4 熔覆层截面元素变化可知, 在融合区内涂层中的元素与基体中的元素相互扩散造成元素稀释, 强化相减少, 硬度降低。另外, 在 20%WC 复合涂层第二个点出现硬度畸变, 原因可能是选取硬度检测点时, 测试点正好选在了硬度较高的碳化物上。

2.2 摩擦磨损分析

2.2.1 摩擦因数与磨损体积

从图 10 中可知, 42CrMo 基体钢在磨损阶段摩擦因数为 0.411 且波动最大, WC/Co06 涂层的摩擦因数

呈现降低趋势, 并且, 熔覆层的波动程度小于基体的。20%WC 的 Co06 熔覆层摩擦因数较基体降低了 24%, 说明 WC 的加入对摩擦因数有一定影响。这是由于 WC 可改善熔覆层的硬度, 在磨损过程中, 对磨件难以切入熔覆层表面而引起磨损表面塑性变形, 避免了塑性变形体对摩擦副的阻碍作用。同时, 从磨损形貌可以看出, 20%WC 的 Co06 熔覆层磨损内被片状磨屑层覆盖, 磨屑层有一定的润滑作用, 有效地降低摩擦因数。

从图 11 中可知, 基体磨损深度与宽度最大, 相应磨损体积最大, 为 9.18 mm^3 。提高 WC 含量, 磨损深度与宽度减小, 磨损体积下降, 尤其是磨损深度减小明显。由于 WC/Co06 涂层硬度提升, 对磨件在相同的加载力作用下更难破坏涂层表面进行深层次的磨损。WC 添加量达到 20% 时, 涂层磨损体积最小, 为 5.02 mm^3 , 约为基体的 54.7%。

2.2.2 磨损形貌分析

42CrMo 基体钢及不同 WC 含量的 Co06 涂层的摩擦磨损形貌如图 12 所示。从图 12a 可以看出, 基体磨损表面出现不同形状的剥落坑以及较深的犁沟状划痕, 在剥落坑周围有片状堆积物。由于基体硬度较低, 在法向载荷的作用下基体表面出现明显的塑性变形, 摩擦磨损过程中基体材料从表面剥落形成磨粒, 并反复切削留下较深的凹坑以及大量犁沟状划痕, 说明其抗磨损能力较差, 发生较严重的磨粒磨损。

从图 12b—c 可知, 随着 WC 含量的增加, 熔覆层磨损表面变得光滑, 没有明显的剥落坑, 仅存在少量犁沟状划痕。这主要因为熔覆层中多种强化相促使熔覆层的硬度提高, 有效抵制熔覆层的塑性变形和切削的进行, 其磨损机制转变成轻微的磨粒磨损。从图 12d—e 可知, WC 质量分数达到 15% 后开始出现片状磨屑层, 未见犁沟状划痕, 当 WC 质量分数达到 20% 时, 熔覆层表面出现大量磨屑层。由于 WC 含量进一步提高, 表面硬度也显著提高, 磨损碎屑很难渗入到

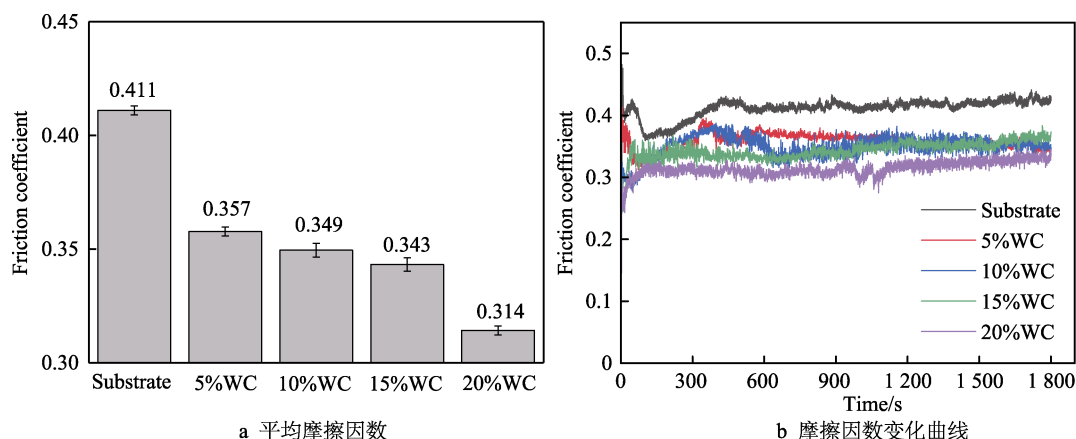


图 10 基体及熔覆层的摩擦因数

Fig.10 Friction coefficient of substrate and cladding layer: a) average friction coefficient; b) variation curve of friction coefficient

磨损表面内部,在往复磨损过程中形成磨屑层。由磨屑层的 EDS 能谱分析(见表 5),发现 Fe、O 元素的含量大大提高,推测 Fe 是从对磨件转移而来,并在磨损时发生了氧化。这种高硬度磨屑层脆性很高,在反复磨损中发生断裂导致磨屑层剥落。另外,高硬磨屑层可以充当第三体保护层,有一定的润滑减摩作用。15%WC、20%WC 复合涂层的磨损机制主要是脆

性剥落和氧化磨损。

将 WC 质量分数增加到 25%,并进行摩擦磨损试验,结果如图 13 所示。对比 20%WC 涂层,其磨损表面出现大面积剥落坑,究其原因是,WC 含量进一步提高,涂层中生成更多碳化物硬质相,在摩擦磨损过程中硬度较低的 γ -Co 固溶体优先被磨损凹陷下去,硬度较高的硬质相凸显出来,同时,过多的碳化物会

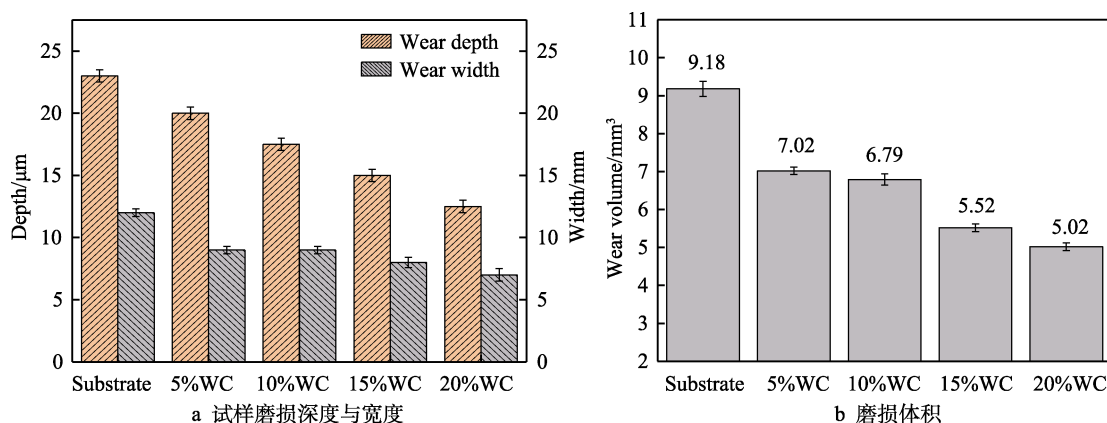


图 11 试样磨损深度与宽度 (a) 及磨损体积 (b)
Fig.11 Wear depth and width (a) and volume (b) of sample

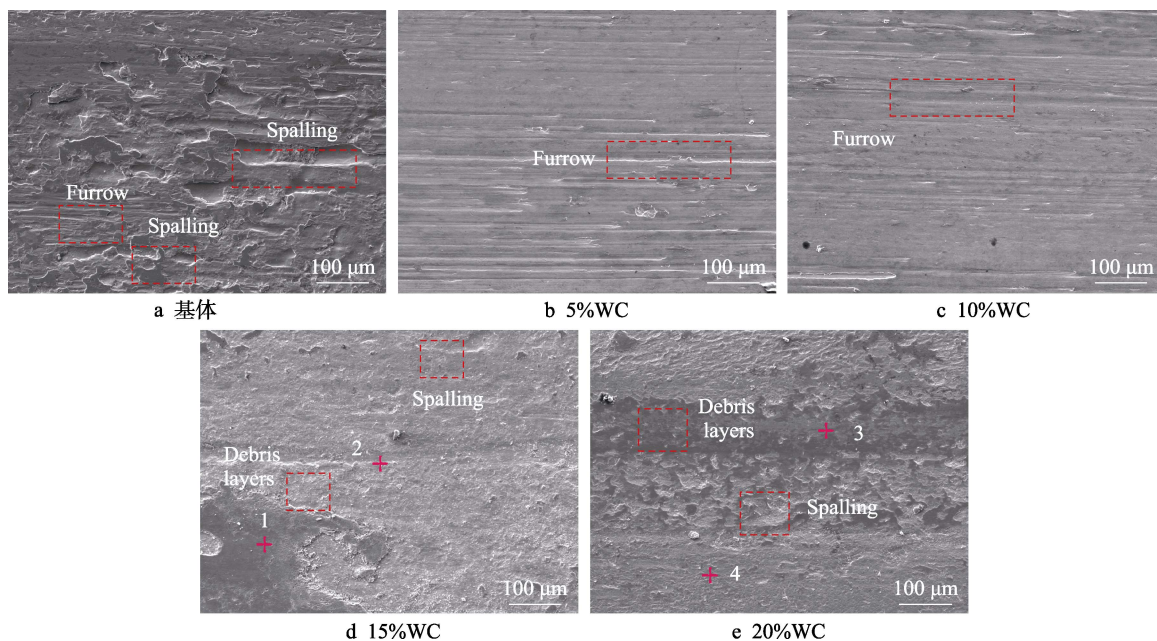


图 12 基体及熔覆层磨损形貌
Fig.12 Wear morphology of substrate and cladding layer

表 5 熔覆层磨损表面 EDS 分析表
Tab.5 EDS analysis of wear surface of cladding layer

							wt.%
Coating	Position	Fe	Co	O	Cr	C	W
15%WC	1	52.7	4.5	30.7	3.8	7.0	—
	2	13.4	34.0	—	25.2	9.2	16.4
20%WC	3	61.9	1.3	31.1	2.1	3.2	—
	4	18.1	40.5	2.3	17.0	7.7	11.0

降低与 γ -Co 固溶体的结合力。在反复磨损下, 会造成硬质相脱落, 从而产生大面积的剥落坑。其磨损体积为 5.82 mm^3 , 较 20%WC 复合涂层磨损体积有所上

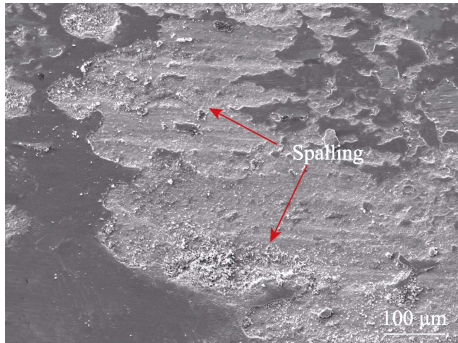


图 13 25%WC 涂层磨损形貌
Fig.13 Wear morphology of 25wt.%WC cladding layer

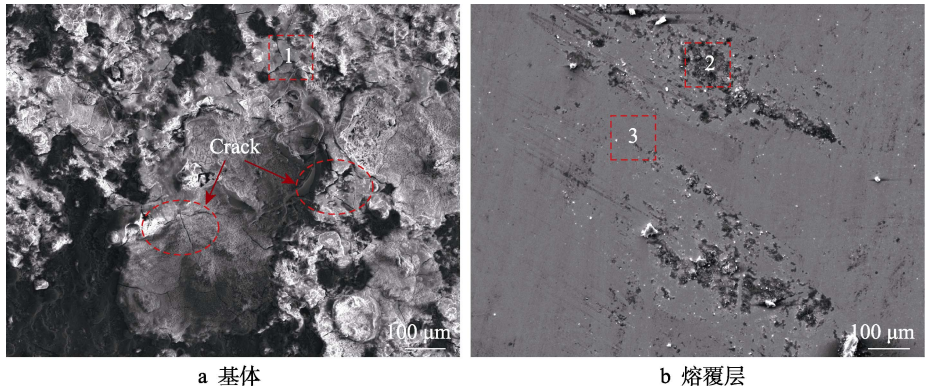


图 14 腐蚀产物微观形貌
Fig.14 Microstructure of corrosion products: a) substrate; b) cladding layer

表 6 腐蚀产物 EDS 分析
Tab.6 EDS analysis of corrosion products

Position	Fe	O	C	Cl	Cr	Co	W
1	54.1	35.4	5.3	4.4	0.5	—	—
2	20.3	37.8	7.6	—	10.5	19.2	1.8
3	8.0	8.2	10.1	—	26.6	37.9	8.3

熔覆层腐蚀物明显减少, 仅在局部出现小面积的腐蚀。在点 2 的 EDS 能谱结果中可知, 腐蚀产物中除了较高的 Fe、O 外, 还含有较高的 Co 与 Cr, 推测涂层腐蚀产物由 Fe、Co 及 Cr 的氧化物组成。Cr 是一种抗氧化能力较强的元素, 它形成的氧化膜能防止材料表面被腐蚀^[27-28]。从区域 3 的 EDS 元素分析来看, 腐蚀后涂层表面元素除了含有较低的 O 元素外, 其余元素与腐蚀前变化不大, 说明腐蚀后较大面积的涂层保留了原有形貌。再结合物相分析, 熔覆层中生成的多种硬质相具有较强的耐腐蚀能力, 并且其显微组织变得更加细小致密, 腐蚀介质无法进一步渗透到涂层内部, 减小涂层的腐蚀程度。

升。可见, 并非 WC 含量越高, 其耐磨性能越好, 本试验所得 20%WC 复合涂层的耐磨性能最优。

2.3 耐腐蚀性能分析

通过对 42CrMo 钢微观腐蚀形貌的观察, 如图 14a 所示, 其表面发生了较大面积的腐蚀破坏, 出现大量较厚的形状不规则层状腐蚀物, 在腐蚀产物处看到较多的裂纹。由表 6 可以看出, 基体腐蚀表面 Fe、O 含量较高, 不难推断出基体的腐蚀产物为铁锈腐蚀物, 在腐蚀产物处看到较多的裂纹, 这些裂纹的产生可能有两方面原因: 一方面, 由于铁锈层结构疏松多孔, 脱水后易形成裂纹; 另一方面, 从腐蚀产物中检测出少量 Cl 离子, 由于溶液中的 Cl 离子与基体中的 Fe 离子反应生成 FeCl_2 和 FeCl_3 , 在重力作用下渗入腐蚀产物内部, 在表面应力结构脆弱的地方产生裂纹^[25-26]。

3 结论

- 1) 制备涂层厚度约为 $800\text{ }\mu\text{m}$, 稀释率在 5%左右, 提高 WC 的含量, 熔覆层组织结构变得越来越致密。
- 2) 4 组 WC/Co06 涂层中生成 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、WC 及 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 等硬质相, 分布在 γ -Co 固溶体周围增强熔覆层硬度, 且各种硬质相随 WC 含量的增加而增加。20%WC 含量涂层的硬度最高, 为 810HV, 是基体的 2.95 倍。
- 3) WC/Co06 涂层在摩擦学性能上与基体相比有较大提升, 当 WC 添加量为 20%时, 磨损体积约为基体的 54.7%。与基体严重的磨粒磨损相比, 添加 5%、10%WC, 涂层以轻微磨粒磨损为主, 而添加 15%、20%WC 的涂层出现脆性剥落。
- 4) WC/Co06 涂层耐盐雾腐蚀性能远高于 42CrMo 钢基体, 基体表面出现大量片状腐蚀产物而熔覆层表面仅在局部发生少量腐蚀, 当 WC 质量分数达到 20%

时, 腐蚀失重仅为基体的 21%。

5) 综合分析 4 组不同 WC 含量的 WC/Co06 涂层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性, 得出 WC 质量分数为 20% 时, 熔覆层的性能最优越。

参考文献:

- [1] 谢洪虎, 杨锦春. 核岛主设备支撑用大吨位液压阻尼器密封件延寿可行性研究[J]. 核动力工程, 2017, 38(1): 85-87.
XIE Hong-hu, YANG Jin-chun. Feasibility Study on Large-Loaded Hydraulic Snubber Seal Life Extension Used in Primary Equipment Supports of Nuclear Power Plants[J]. Nuclear Power Engineering, 2017, 38(1): 85-87.
- [2] 郑成成, 陈永祁, 郑久建, 等. 核电厂主蒸汽管道阻尼减振与抗震分析[J]. 核安全, 2021, 20(1): 27-35.
ZHENG Cheng-cheng, CHEN Yong-qi, ZHENG Jiu-jian, et al. Damping Vibration and Seismic Analysis of Main Steam Pipes in Nuclear Power Plants[J]. Nuclear Safety, 2021, 20(1): 27-35.
- [3] 熊冬庆, 邓冬, 王闯, 等. 阻尼器在核电厂中的应用与制造关键技术探讨[J]. 核安全, 2014, 13(2): 83-87, 76.
XIONG Dong-qing, DENG Dong, WANG Chuang, et al. The Damper Application in Nuclear Power Plants and Discussion on Key Technologies of Manufacturing[J]. Nuclear Safety, 2014, 13(2): 83-87, 76.
- [4] 李润. 沿海核电站重要结构材料在常温环境中的电化学腐蚀行为[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2016.
LI Run. Electrochemical Corrosion Behaviors in Normal Temperature Environments of Important Structural Materials Used in Coastal Nuclear Power Plants[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science & Technology, 2016.
- [5] 张兴田. 核电厂设备典型腐蚀损伤及其防护技术[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(7): 527-533, 553.
ZHANG Xing-tian. Corrosion Damage Cases and Corrosion Protection Technology of Components in Nuclear Power Plant[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(7): 527-533, 553.
- [6] 张耀, 杨帆, 白荣国. 在海洋环境条件下核电站设备的腐蚀及控制[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(6): 27-29.
ZHANG Yao, YANG Fan, BAI Rong-guo. Corrosion and Control of Equipments in Marine Environments of Daya Bay Nuclear Power Station[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(6): 27-29.
- [7] 程相榜, 孟贺超, 张自强. 液压千斤顶活塞杆用激光熔覆研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 249-255.
CHENG Xiang-bang, MENG He-chao, ZHANG Zi-qiang. Laser Cladding for Piston Rods of Hydraulic Jacks[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 249-255.
- [8] 赵坚, 陈小明, 伏利, 等. 活塞杆用纳米 WC-10Co₄Cr 涂层的微观结构及性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(5): 1-4.
ZHAO Jian, CHEN Xiao-ming, FU Li, et al. Microstructure and Performance of Nano-WC-10Co₄Cr Coating for Piston Rod[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(5): 1-4.
- [9] 何晓, 刘昌耀, 张士永. 陶瓷涂层活塞杆在往复式压缩机中的应用研究[J]. 机械设计与制造, 2012(9): 235-237.
HE Xiao, LIU Chang-yao, ZHANG Shi-yong. Application and Research of Ceramic-Coating Piston Rod on Reciprocating Compressor[J]. Machinery Design & Manufacture, 2012(9): 235-237.
- [10] 张津超, 石世宏, 龚燕琪, 等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 1-11.
ZHANG Jin-chao, SHI Shi-hong, GONG Yan-qi, et al. Research Progress of Laser Cladding Technology[J]. Surface Technology, 2020, 49(10): 1-11.
- [11] MORE S R, BHATT D V, MENGHANI J V. Resent Research Status on Laser Cladding as Erosion Resistance Technique-an Overview[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(9): 9902-9908.
- [12] ZHU Li-da, XUE Peng-sheng, LAN Qing, et al. Recent Research and Development Status of Laser Cladding: A Review[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106915.
- [13] FAN Peng-fei, ZHANG Guan. Study on Process Optimization of WC-Co50 Cermet Composite Coating by Laser Cladding[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 87: 105133.
- [14] BARTKOWSKI D, MLYNARCZAK A, PIASECKI A, et al. Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of Stellite-6 Coatings Reinforced with WC Particles Using Laser Cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2015, 68: 191-201.
- [15] WANG Guang-yuan, ZHANG Jia-zi, SHU Rui-ying, et al. High Temperature Wear Resistance and Thermal Fatigue Behavior of Stellite-6/WC Coatings Produced by Laser Cladding with Co-Coated WC Powder[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 81: 63-70.
- [16] 何波, 庄家良, 兰姣姣, 等. 激光熔覆碳化钨/钴基合金复合涂层的组织与耐磨性能[J]. 应用激光, 2017, 37(3): 314-318.
HE Bo, ZHUANG Jia-liang, LAN Jiao-jiao, et al. Microstructure and Wear-Resistant Properties of Tungsten Carbide/Cobalt-Based Alloys Composite Coating by Laser Cladding[J]. Applied Laser, 2017, 37(3): 314-318.
- [17] 何宜柱, 斯松华, 徐锐, 等. Cr₃C₂ 对激光熔覆钴基合金涂层组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2004, 31(9): 1143-1148.
HE Yi-zhu, SI Song-hua, XU Kun, et al. Effect of Cr₃C₂ Particles on Microstructure and Corrosion-Wear Resistance of Laser Cladding Co-Based Alloy Coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(9): 1143-1148.
- [18] 林继兴, 牛丽媛, 李光玉, 等. 激光功率对球阀表面激光熔覆 Co 基合金涂层稀释率及耐腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(20): 112-114.
LIN Ji-xing, NIU Li-yuan, LI Guang-yu, et al. Effects of Laser Power on Dilution Rate and Corrosion Resistance of Laser Cladding Co-Based Alloy Coating on Surface of Ball Valve[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(20): 112-114.
- [19] 陈菊芳, 陈国炎, 孙凌燕, 等. H13 钢表面激光熔覆层稀释率及强化效果研究[J]. 激光技术, 2017, 41(4): 596-601.
CHEN Ju-fang, CHEN Guo-yan, SUN Ling-yan, et al. Investigation of Dilution Ratio and Strengthening Effect of Laser Cladded Coating on H13 Steel[J]. Laser Technology, 2017, 41(4): 596-601.
- [20] 娄丽艳, 张煜, 徐庆龙, 等. 超高速激光熔覆低稀释率金属涂层微观组织及性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 149-159.
LOU Li-yan, ZHANG Yu, XU Qing-long, et al. Microstructure and Properties of Metallic Coatings with Low Dilution Ratio by High Speed Laser Cladding[J]. China

- Surface Engineering, 2020, 33(2): 149-159.
- [21] ZHOU Sheng-feng, XU Yong-bo, LIAO Bang-quan, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of WC Reinforced Fe-Based Amorphous Composite Coatings by Laser Cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 103: 8-16.
- [22] LIU Yan, WU Ying, MA Yuan-ming, et al. High Temperature Wear Performance of Laser Cladding Co06 Coating on High-Speed Train Brake Disc[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 761-766.
- [23] 倪晓杰, 张博文, 赵忠贤, 等. 激光熔覆 $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Cr}_7\text{C}_3$ 复合陶瓷熔覆层组织结构与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 60-69.
NI Xiao-jie, ZHANG Bo-wen, ZHAO Zhong-xian, et al. Investigation on the Microstructure and Properties of the Laser Cladded $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Cr}_7\text{C}_3$ Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 60-69.
- [24] 茅美红, 吴钢, 吴钱林, 等. 原位合成 Cr_7C_3 激光熔覆陶瓷涂层的显微组织及腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(6): 466-469.
MAO Mei-hong, WU Gang, WU Qian-lin, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of In-Situ Synthesized Cr_7C_3 Ceramic Coating Prepared by Laser Cladding[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(6): 466-469.
- [25] 李健, 夏建飞. 等离子喷涂 WC/Co 涂层耐中性盐雾腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 35-40.
LI Jian, XIA Jian-fei. Salt Spray Corrosion Resistance of WC/Co Coating Prepared by Plasma Spraying[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(1): 35-40.
- [26] ZHOU Jia-li, KONG De-jun. Immersion Corrosion and Electrochemical Performances of Laser Cladded FeSiB, FeSiBCr and FeSiBCrMo Coatings in 3.5wt% NaCl Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 383: 125229.
- [27] BOWER K, MURRAY S, REINHART A, et al. Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V Alloy in Salt Fog Environment[J]. Results in Materials, 2020, 8: 100122.
- [28] 朱成才, 张自强, 白海明, 等. 激光熔覆 Ni-TiC-Cr 涂层的耐腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2020, 53(3): 71-77.
ZHU Cheng-cai, ZHANG Zi-qiang, BAI Hai-ming, et al. Corrosion Resistance of Ni-TiC-Cr Coating Prepared by Laser Cladding[J]. Materials Protection, 2020, 53(3): 71-77.

责任编辑: 万长清

(上接第 150 页)

- [18] KONG Xuan, LIU Yang, CHEN Ming-hui, et al. Heterostructured NiCr
- [19] Matrix Composites with High Strength and Wear Resistance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 105: 142-152.
- [20] XU Liu-jie, SONG Wan-li, MA Sheng-qiang, et al. Effect of Slippage Rate on Frictional Wear Behaviors of High-Speed Steel with Dual-Scale Tungsten Carbides (M_6C) under High-Pressure Sliding-Rolling Condition[J]. Tribology International, 2021, 154: 106719.
- [21] ROHAIZAD N, MAYORGA-MARTINEZ C C, SOFER Z, et al. Niobium-Doped TiS_2 : Formation of TiS_3 Nanobelts and Their Effects in Enzymatic Biosensors[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2020, 155: 112114.
- [22] TOMOSHIGE R, NIITSU K, SEKIGUCHI T, et al. Some Tribological Properties of SHS-Produced Chromium Sulfide[J]. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, 18(4): 287-292.
- [23] QU C C, LI J, JUAN Y F, et al. Effects of the Content of MoS_2 on Microstructural Evolution and Wear Behaviors of the Laser-Clad Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 811-821.
- [24] BARIK G, PAL S. 2D $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$ and $\text{MoS}_2\text{-NbS}_2$ Lateral Heterostructures as Anode Materials for LIBs/SIBs[J]. Applied Surface Science, 2022, 596: 153529.
- [25] 郭志成, 李长生, 唐华, 等. Fe-Ni 基高温自润滑复合材料摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(3): 253-261.
GUO Zhi-cheng, LI Chang-sheng, TANG Hua, et al. Tribological Properties of Fe-Ni Matrix Solid Self-Lubricant Composite at High Temperature[J]. Tribology, 2013, 33(3): 253-261.
- [26] FENG Kai-li, SHAO Tian-min. The Evolution Mechanism of Tribo-Oxide Layer during High Temperature Dry Sliding Wear for Nickel-Based Superalloy[J]. Wear, 2021, 476: 203747.
- [27] STOTT F H, LIN D S, WOOD G C. The Structure and Mechanism of Formation of the 'Glaze' Oxide Layers Produced on Nickel-Based Alloys during Wear at High Temperatures[J]. Corrosion Science, 1973, 13(6): LIN D S, STOTT F H, WOOD G C. The Effects of Elevated Ambient Temperatures on the Friction and W449-469.
- [28] Wear Behavior of some Commercial Nickel Base Alloys[J]. ASLE Transactions, 1974, 17(4): 251-262.
- [29] WOOD P D, EVANS H E, PONTON C B. Investigation into the Wear Behaviour of Stellite 6 during Rotation as an Unlubricated Bearing at 600°C[J]. Tribology International, 2011, 44(12): 1589-1597.
- [30] 刘如铁, 李溪滨, 程时和. Ni-Cr-Mo-S 合金的自润滑机理[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 469-474.
LIU Ru-tie, LI Xi-bin, CHENG Shi-he. Self-Lubrication Mechanism of Ni-Cr-Mo-S Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 469-474.

责任编辑: 刘志忠